

MCGINN & GIBB, PLLC
A PROFESSIONAL LIMITED LIABILITY COMPANY
PATENTS, TRADEMARKS, COPYRIGHTS, AND INTELLECTUAL PROPERTY LAW
8321 OLD COURTHOUSE ROAD, SUITE 200
VIENNA, VIRGINIA 22182-3817
TELEPHONE (703) 761-4100
FACSIMILE (703) 761-2375; (703) 761-2376

**APPLICATION
FOR
UNITED STATES
LETTERS PATENT**

**APPLICANT'S: KOJI UTSUGI
 MITSUHIRO MORI**

**FOR: ELECTROLYTE FOR SECONDARY
 BATTERY AND SECONDARY BATTERY
 USING SAME**

DOCKET NO.: 03043-1

明細書

二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池

5 技術分野

本発明は、二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池に関する。

背景技術

10 負極に炭素材料、酸化物、リチウム合金またはリチウム金属を用いた非水電解液リチウムイオンまたはリチウム二次電池は、高いエネルギー密度を実現できることから携帯電話、ノートパソコン用などの電源として注目されている。

この二次電池において、負極の表面には、表面膜、保護膜、SEI、皮膜等と呼ばれる膜（以下、表面膜）が生成することが知られている。この表面膜は、充放電効率、サイクル寿命、安全性に大きな影響を及ぼすことから負極の高性能化
15 には表面膜の制御が不可欠であることが知られている。

炭素材料、酸化物材料についてはその不可逆容量の低減が必要であり、リチウム金属、合金負極においては充放電効率の低下とデンドライト（樹枝状結晶）生成による安全性の問題を解決する必要がある。

これらの課題を解決する手法として様々な手法が提案されてきている。例えば、
20 リチウム金属またはリチウム合金の表面に、化学反応を利用してフッ化リチウム等からなる皮膜層を設けることによってデンドライトの生成を抑制することが提案されている。

特開平7-302617号公報には、フッ化水素酸を含有する電解液にリチウム負極を曝し、負極をフッ化水素酸と反応させることによりその表面をフッ化リチウムの膜で覆う技術が開示されている。
25

フッ化水素酸は、 LiPF_6 および微量の水の反応により生成する。一方、リチウム負極表面には、空気中での自然酸化により水酸化リチウムや酸化リチウムの表面膜が形成されている。これらが反応することにより、負極表面にフッ化リチウムの表面膜が生成するのである。

- 5 しかしながら、このフッ化リチウム膜は、電極界面と液との反応を利用して形成されるものであり、副反応成分が表面膜中に混入しやすく、均一な膜が得られにくい。また、水酸化リチウムや酸化リチウムの表面膜が均一に形成されていない場合や一部リチウムがむきだしになっている部分が存在する場合もあり、これらの場合には均一な薄膜の形成ができないばかりか、水やフッ化水素等とリチウムが反応することによる安全性の問題が生じる。また、反応が不十分であった場合には、フッ化物以外の不要な化合物成分が残り、イオン伝導性の低下を招く等の悪影響が考えられる。
- 10

- 更に、このような界面での化学反応を利用してフッ化物層を形成する方法では、利用できるフッ化物や電解液の選択幅が限定され、安定な表面膜を歩留まり良く形成することは困難であった。
- 15

 特開平 8-250108 号公報では、アルゴンとフッ化水素の混合ガスと、アルミニウム-リチウム合金とを反応させ、負極表面にフッ化リチウムの表面膜を得ている。

- 20 しかしながら、リチウム金属表面にあらかじめ表面膜が存在する場合、特に複数種の化合物が存在する場合には反応が不均一になり易く、フッ化リチウムの膜を均一に形成することが困難である。このため、十分なサイクル特性のリチウム二次電池を得ることが困難となる。

- 特開平 11-288706 号公報には、均一な結晶構造すなわち (100) 結晶面が優先的に配向しているリチウムシートの表面に、岩塩型結晶構造を持つ物質を主成分とする表面皮膜構造を形成する技術が開示されている。こうすること
- 25

により、均一な析出溶解反応すなわち電池の充放電を行うことができ、リチウム金属のデンドライト析出を抑え、電池のサイクル寿命が向上できるとされている。

表面膜に用いる物質としては、リチウムのハロゲン化物を有していることが好ましく、 LiCl 、 LiBr 、 LiI より選ばれる少なくとも一種と、 LiF との固溶体を用いることが好ましいと述べられている。

具体的には、 LiCl 、 LiBr 、 LiI の少なくとも一種と、 LiF との固溶体皮膜を形成するために、押圧処理（圧延）により作成した（100）結晶面が優先的に配向しているリチウムシートを、塩素分子もしくは塩素イオン、臭素分子もしくは臭素イオン、ヨウ素分子もしくはヨウ素イオンのうち少なくとも一種と、フッ素分子もしくはフッ素イオンを含有している電解液に、浸すことにより非水電解質電池用負極を作成している。

この技術の場合、圧延のリチウム金属シートを用いており、リチウムシートが大気中に曝され易いため表面に水分などに由来する皮膜が形成され易く、活性点の存在が不均一となり、目的とした安定な表面膜を作ることが困難となり、デンドライトの抑制効果は必ずしも十分に得られなかった。

また、リチウムイオンを吸蔵・放出し得る黒鉛、非晶質炭素等の炭素材料を負極として用いた場合、容量および充放電効率の向上に係る技術が報告されている。

特開平5-234583号公報では、アルミニウムで炭素材料を被覆した負極が提案されている。これにより、リチウムイオンと溶媒和した溶媒分子の炭素表面での還元分解が抑制され、サイクル寿命の劣化を抑えられるとされている。ただし、アルミニウムが微量の水と反応してしまうため、充放電を繰り返すと急速に容量が低下するという課題を有している。

また、特開平5-275077号公報では、炭素材料の表面をリチウムイオン伝導性固体電解質の薄膜を被覆した負極が提示されている。これにより、炭素材料を使用した際に生じる溶媒の分解を抑制し、特に炭酸プロピレンを使用できる

リチウムイオン二次電池を提供できるとしている。

しかしながら、リチウムイオンの挿入、脱離時の応力変化により固体電解質中に生じるクラックが特性劣化を導く。また、固体電解質の結晶欠陥等の不均一性により、負極表面において均一な反応が得られずサイクル寿命の劣化につながる。

- 5 また、特開 2000-3724 号公報では、負極がグラファイトを含む材料からなり、電解液として環状カーボネート及び鎖状カーボネートを主成分とし、且つ前記電解液中に 0.1 wt % 以上 4 wt % 以下の 1, 3-プロパンスルトンおよび/または 1, 4-ブタンスルトンを含んだ二次電池が開示されている。

- 10 ここで、1, 3-プロパンスルトンや 1, 4-ブタンスルトンは、炭素材料表面での不働態皮膜形成に寄与し、天然黒鉛や人造黒鉛などの活性で高結晶化した炭素材料を不働態皮膜で被覆し、電池の正常な反応を損なうことなく電解液の分解を抑制する効果を有するものと考えられている。

- 15 また、直井等は、2000 年電気化学秋季大会（2000 年 9 月、千葉工業大学、講演番号：2A24）、第 41 回電池討論会（2000 年 11 月、名古屋国際会議場、講演番号：1E03）の学会発表で、ユーロピウム等のランタノイド系遷移金属とイミドアニオンの錯体のリチウム金属負極への効果について報告している。

- 20 ここでは、プロピレンカーボネートまたはエチレンカーボネートと 1, 2-ジメトキシエタンの混合溶媒にリチウム塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{O}_2)_2$ を溶解させた電解液に、さらに $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ を添加剤として添加し、電解液中に浸漬された Li 金属上に $\text{Eu}[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{O}_2)_2]_3$ 錯体からなる表面膜を形成している。

しかしながら、上記した従来技術は、次のような共通する課題を有していた。

- 25 負極表面に生成する表面膜は、その性質によって充放電効率、サイクル寿命、安全性に深く関わっているが、その膜の制御を長期にわたって行える手法はまだ

存在していない。

例えば、リチウムやその合金からなる層の上にリチウムハロゲン化物またはガラス状酸化物からなる表面膜を形成した場合、初期使用時にはデンドライトの抑制効果が一定程度得られるものの、繰り返し使用していると、表面膜が劣化して保護膜としての機能が低下する。

これは、リチウムやその合金からなる層は、リチウムを吸蔵・放出することにより体積変化する一方、その上部に位置するリチウムハロゲン化物等からなる被膜は体積変化がほとんどないため、これらの層およびこれらの界面に内部応力が発生することが原因と考えられる。

このような内部応力が発生することにより、特にリチウムハロゲン化物等からなる表面膜の一部が破損し、デンドライト生成を抑制する機能が低下したものと考えられる。

黒鉛等の炭素材料に関しては、溶媒分子やアニオンの分解による電荷が不可逆容量成分として現れ、初回充放電効率の低下を導く。また、このとき生じた膜の組成、結晶状態、安定性等がその後の効率、サイクル寿命に大きな影響を及ぼす。

また、直井等が検討したリチウム金属表面に有機表面膜を形成する方法では、上記の従来技術よりサイクル寿命の改善にある程度の効果が得られているが、まだ十分ではない。

このように、二次電池用負極に皮膜を形成して、充放電効率、サイクル寿命の改善などを図った研究が進んでいるが、未だ十分な特性が得られておらず如何にして安定で十分な充放電効率を導く皮膜を形成するかが最大の課題である。

発明の開示

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、非プロトン性溶媒に、少なくともイミドアニオン、遷移金属イオンおよびスルホニル基を有する化合物が含まれる電解

液を用いて二次電池を作製した場合、また、非プロトン性溶媒に電解質塩としてリチウム塩を溶解した電解液に、少なくともイミドアニオンと遷移金属イオンとからなる遷移金属錯体およびスルホニル基を有する化合物を含む電解液を用いて二次電池を作製した場合に、充放電効率に優れサイクル特性が良好であることを見出し、本発明に至った。

遷移金属イオンとイミドアニオンが存在する系の場合、充放電によりイミドアニオンと遷移金属イオンとの金属錯体が負極表面に形成される（2000年電気化学秋季大会（2000年9月、千葉工業大学、講演番号：2A24）、第41回電池討論会（2000年11月、名古屋国際会議場、講演番号：1E03））。

また、遷移金属イオンとイミドアニオンとの金属錯体が存在する場合、充放電に関係なく前記金属錯体が負極表面に吸着される。

このイミドアニオンと遷移金属イオンとの金属錯体と、スルホニル基を有する化合物の二つの化合物が負極表面に存在することは次のような効果をもたらす。

負極表面には、溶媒分子との反応を引き起こすダングリングボンドと、反応性のない部位が存在している。添加するイミド塩によって生成する金属錯体や、イミド塩と遷移金属イオンによって形成される金属錯体は前記反応性のない部位に吸着することによって安定化皮膜を形成し、リチウムイオン伝導を行う。また、スルホニル基を有する化合物は、負極表面での不働態皮膜形成に寄与し、結果として溶媒分子の分解を抑制する。

イミドアニオンの具体例としては、 $^{-}\text{N}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (n, m は自然数) があげられる。

本発明において、遷移金属としてはランタノイド系金属であることが好ましく、特に、ユーロピウム (Eu)、ネオジウム (Nd)、エルビウム (Er) およびホルミウム (Ho) が好ましい。

イミドアニオン又はその金属錯体は前記電解液中に、0.01～10wt%含

まれることが好ましい。0.01wt%未満では負極表面での皮膜形成に十分効果が得られないことがあり、また、10wt%を越えると溶解しないだけでなく電解液の粘性を大きくすることがあり、好ましくない。本発明において、より好ましくは、0.05～5wt%の範囲である。

- 5 また、スルホニル基を有する化合物としては、具体的には、スルホラン（特開昭60-154478号公報）、1,3-プロパンスルトンや1,4-ブタンスルトン（特開昭62-100948号公報、特開昭63-102173号公報、特開平11-339850号公報、特開2000-3724号公報）、アルカンスルホン酸無水物（特開平10-189041号公報）、1,3,2-ジオキサホスホラン-2-オキサイド誘導体（特開平10-50342号公報）、 γ -スルトン化合物（特開2000-235866号公報）、スルホレン誘導体（特開2000-294278号公報）などがあげられるが、これらに限定されるものではない。
- 10

- スルホニル基を有する化合物は電解液中に0.01～10wt%含まれることが好ましい。0.01wt%未満では負極表面での皮膜形成に十分効果がないことが多く、また、10wt%を越えると溶解しないだけでなく電解液の粘性を大きくすることがあり、好ましくない。本発明においては、より好ましくは、0.05～5wt%の範囲である。
- 15

- 更に本発明によれば、電解液中にビニレンカーボネート又はその誘導体を添加又は混合することで更にサイクル特性の改善を図ることができる。ビニレンカーボネート又はその誘導体として、特開平4-169075号公報、特開平7-122296号公報、特開平8-45545号公報、特開平5-82138号公報、特開平5-74486号公報、特開平6-52887号公報、特開平11-260401号公報、特開2000-208169号公報、特開2001-35530号公報あるいは特開2000-138071号公報等に表示される化合物を適宜
- 20
- 25 選択して使用することができる。

ビニレンカーボネート又はその誘導体を添加剤として使用する場合には、電解液中に0.01～10wt%含ませることで効果が得られる。また、溶媒として用いる場合には1～50wt%含ませることで効果が得られる。

5 本発明において使用する非プロトン性有機溶媒は、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類およびそれらのフッ素化誘導体の有機溶媒であり、これらから適宜1種あるいは2種以上の混合で使用される。

本発明において、リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (n, mは自然数)が好ましく、特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。

10 また、本発明によれば、リチウムを活物質とする正極、負極を備えた上記二次電池用電解液を用いた二次電池が与えられる。

負極として、リチウムを吸蔵・放出できる材料、リチウム金属、リチウムと合金を形成することができる金属材料、酸化物材料等からなる負極活物質を用いる。

15 ここでリチウムを吸蔵・放出できる材料として炭素を含んだものが好ましく、特に、黒鉛、非晶質炭素であることが好ましい。

本発明の電解液は、安定な皮膜を与えるイミドアニオンと遷移金属イオン、又はイミドアニオンと遷移金属イオンとの遷移金属錯体をあらかじめ添加し、更にスルホニル基を有する化合物を加えることによりもたらされる。

20 ここで遷移金属錯体とは、遷移金属イオンにイミドアニオンが配位した安定な錯体である。この錯体が負極表面へ吸着することにより、負極表面が安定化される。

また、スルホニル基を有する化合物は負極界面でダングリングボンドと反応することにより、安定な皮膜を形成する。

25 この二つの作用（吸着と反応）により、溶媒分子の分解を抑えることができ

イクル特性が向上する。

特に負極が金属リチウムである場合には、これらの作用がリチウムとの反応生成物であるフッ化リチウムおよび遷移金属の一部がリチウムと合金化することにより、電流密度の分布を均一にし、デンドライト等の生成を抑える。

5 また、負極表面のリチウムと負極表面に吸着したイミドアニオンとの反応により、薄く安定なフッ化リチウムの皮膜が生成する。さらに、皮膜が機械的に壊れた際には、その壊れた箇所において、負極表面のリチウムと負極表面に吸着したイミドアニオンとが反応し、皮膜を修復する。このため、イミドアニオンを含むことにより、長期にわたるサイクル寿命が実現される。

10 本発明においては、リチウムを活性物質とする負極と正極を、セパレータを隔てて組み合わせ、電池外装体に挿入した後、金属錯体を含む電解液を含浸させ、電池外装体を封止中にあるいは封止後に電池を充電することにより、負極上に上記した皮膜を形成させる。

15 このように本発明によれば、非プロトン性溶媒にイミドアニオン、遷移金属イオン及びスルホニル基を有する化合物を含む二次電池用電解液、あるいは、非プロトン性溶媒にリチウム塩を溶解した液に少なくともイミドアニオンと遷移金属イオンとからなる金属錯体及びスルホニル基を有する化合物を含む電解液を用いた、優れたエネルギー密度、起電力等の特性を有するとともに、サイクル寿命、安全性に優れたリチウム二次電池が提供される。

20 本発明の上記及び他の目的、態様及び利点は、引き続き説明により更に明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る二次電池を例示する概略構成図である。

発明を実施するための最良の形態

図 1 に本発明に係る電池の一例について概略構造を示す。

図示の電池は、正極集電体 1 1、リチウムイオンを吸蔵・放出し得る酸化物またはイオウ化合物、導電性高分子、安定化ラジカル化合物のいずれかまたは混合物からなる正極活物質を含有する層 1 2、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料または酸化物、リチウムと合金を形成する金属、リチウム金属自身のいずれかもしくはこれらの混合物からなる負極活物質を含有する層 1 3、負極集電体 1 4、電解液 1 5、およびこれを含む多孔質セパレータ 1 6 から構成されている。

ここで、イミドアニオン、又は遷移金属イオンとイミドアニオンからなる金属錯体と、スルホニル基を有する化合物は、電解質としてイミドアニオン又はリチウム塩を含んでいる電解液 1 5 に含まれている。

本発明における電解液としては、プロピレンカーボネート (P C)、エチレンカーボネート (E C)、ブチレンカーボネート (B C)、ビニレンカーボネート (V C) 等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート (D M C)、ジエチルカーボネート (D E C)、エチルメチルカーボネート (E M C)、ジプロピルカーボネート (D P C) 等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1, 2-エトキシエタン (D E E)、エトキシメトキシエタン (E M E) 等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンスルトン、

アニソール、N-メチルピロリドン、フッ素化カルボン酸エステルなどの非プロトン性有機溶媒を一種又は二種以上を混合して使用し、これらの有機溶媒に溶解するリチウム塩を溶解させる。リチウム塩としては、リチウムイミド塩、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 などがあげられる。

本発明における電解液は、イミド化合物と遷移金属塩を溶解させ更にスルホニル基を有する化合物を溶解させる場合と、遷移金属イオンとイミドアニオンからなる金属錯体をあらかじめ溶解させ、更にスルホニル基を有する化合物を溶解させる場合の二つの方法により作製される。

前者は、イミド化合物と遷移金属塩とが充放電過程を経て負極上で金属錯体を形成するものである。

後者は金属錯体をあらかじめ合成し、これを電解液に溶解することで負極上に吸着させるものである。

このイミドアニオンを含んだ金属錯体は電解液中で負極表面上に吸着することによって、充電時に均一な電場を整え、平滑でスムーズなりチウム吸蔵または析出過程を与える。特に、リチウム金属を用いた場合、負極上に生成する皮膜は化学的、物理的に強固かつ低抵抗なものとなる。

表面膜の成分は、一部析出した遷移金属と、リチウムとイミドアニオンに含まれるフッ素の反応により生成したフッ化リチウムである。析出した遷移金属はリチウムと合金を形成することで安定化し、フッ化リチウムは化学的、物理的に安定な化合物である。

イミド化合物と遷移金属塩を溶解させ、更にスルホニル基を有する化合物を溶解させる場合、電解液に含まれるイミド化合物や遷移金属塩は、特に限定されないが好ましくは電界液全体に対して、0.005～10wt%が好ましい。0.

005wt%未満では、電極表面全体に添加剤の効果が行き渡らず、また10W

t %を越えると電解液の粘性が増大するために液抵抗が大きくなるためである。

この時、電解液全体に含まれるスルホン基を有する化合物は0.01～10 wt %が好ましい。0.01 wt %未満では、電極表面全体に添加剤の効果が行き渡らず、また10 wt %を越えると電解液の粘性が増大するために液抵抗が大きくなるためである。

遷移金属イオンとイミドアニオンからなる金属錯体をあらかじめ溶解させ、更にスルホン基を有する化合物を溶解させる場合電解液に含まれる金属錯体は、特に限定されないが好ましくは電界液全体に対して、0.005～10 wt %が好ましい。0.005 wt %未満では、電極表面全体に添加剤の効果が行き渡らず、また10 wt %を越えると電解液の粘性が増大するために液抵抗が大きくなるためである。この時、電解液全体に含まれるスルホン基を有する化合物は0.01～10 wt %が好ましい。0.01 wt %未満では、電極表面全体に添加剤の効果が行き渡らず、また10 wt %を越えると電解液の粘性が増大するために液抵抗が大きくなるためである。

遷移金属としては、ランタノイド系遷移金属が好ましく、ユーロピウム(Eu)、ネオジウム(Nd)、エルビウム(Er)、ホルミウム(Ho)のいずれかもしくは混合物が好ましい。これは、Eu、Nd、Er、Hoの酸化還元電位が黒鉛、合金、リチウム金属のそれと同じもしくは近く、リチウムよりも0～0.8 V高い電位で還元可能であることによる。

このように負極活物質の酸化還元電位と近い金属を選択し、これらと安定な錯体を形成するアニオンを選ぶことにより、これらの金属が容易に還元されなくなる。従って、本発明で示したランタノイド系金属イオンとイミドアニオンからなる錯体は、負極と電解液の界面により安定に存在することができる。

イミドアニオンとしては、 $^{-}N(C_nF_{2n+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)$ (n、mは自然数)が好ましく、特に、アルミ腐食抑制の点からパーフルオロエチルスルホン

イミドアニオン $[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]$ が好ましい。

さらに、皮膜が機械的に壊れた際には、その壊れた箇所において、負極表面のリチウムと負極表面に吸着した上記イミドアニオンとの反応生成物であるフッ化リチウムが、皮膜を修復する機能を有しており、皮膜が破壊された後においても、
5 安定な表面化合物の生成を導く効果を有している。

本発明に係る負極は、上述のように、リチウム金属、リチウム合金または炭素材料や酸化物等のリチウムを吸蔵・放出できる材料により構成されている。

この炭素材料としては、リチウムを吸蔵する黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブなど、あるいはこれらの複合物を用いることがで
10 きる。

また、酸化物としては、酸化シリコン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化リチウム、リン酸、ホウ酸のいずれか、あるいはこれらの複合物を用いてもよく、特に酸化シリコンを含むことが好ましい。構造としてはアモルファス状態であることが好ましい。これは、酸化シリコンが安定で他の化合物との反応を引き起こさないため、またアモルファス構造が結晶粒界、欠陥といった不均一性に
15 起因する劣化を導かないためである。成膜方法としては、蒸着法、CVD法、スパッタリング法などの方法を用いることができる。

リチウム合金とは、リチウムおよびリチウムと合金形成可能な金属により構成される。例えば、Al、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、Laなどの金属とリチウムとの2元または3元以上の合金により構成される。リチウム金属あるいはリチウム合金としては、特にアモルファス状のものが好ましい。これは、アモルファス構造により結晶粒界、欠陥といった不均一性に起因する劣化が起きにくいためである。

リチウム金属またはリチウム合金は、融液冷却方式、液体急冷方式、アトマイズ方式、真空蒸着方式、スパッタリング方式、プラズマCVD方式、光CVD方
25

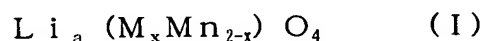
式、熱CVD方式、ゾルーゲル方式などの適宜な方式で形成することができる。

本発明に係る負極は、遷移金属イオンとイミドアニオンからなる錯体を電解質溶液との界面に存在させることによって、金属、合金相の体積変化に対する柔軟性、イオン分布の均一性、物理的・化学的安定性に優れたものとなる。その結果、
5 デンドライト生成やリチウムの微粉化を効果的に防止することができ、サイクル効率と寿命が向上する。

また、炭素材料、酸化物材料の表面に存在するダングリングボンドは、化学的活性が高く、容易に溶媒が分解してしまう。この表面に、遷移金属イオンとイミドアニオンからなる錯体を吸着させることによって、溶媒の分解が抑制され、
10 可逆容量が大きく減少されるため、充放電効率が減少しない。

本発明において、正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有複合酸化物があげられ、これらのリチウム含有複合酸化物の遷移金属部分を他元素で置換したものでもよい。

また、金属リチウム対極電位で4.5V以上にプラトーを有するリチウム含有
15 複合酸化物を用いることもできる。リチウム含有複合酸化物としては、スピネル型リチウムマンガ複合酸化物、オリビン型リチウム含有複合酸化物、逆スピネル型リチウム含有複合酸化物等が例示される。リチウム含有複合酸化物は、例えば下記一般式(I)で表される化合物とすることができる。



20 (式中、 $0 < x < 2$ 、 $0 < a < 1.2$ である。Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびCuよりなる群から選ばれる少なくとも一種である。)

本発明における正極は、これらの活物質を、カーボンブラック等の導電性物質、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)等の結着剤とともにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤中に分散混練し、これをアルミニウム箔等の基体
25 上に塗布することにより得ることができる。

本発明に係るリチウム二次電池は、乾燥空気または不活性ガス雰囲気において、負極および正極を、セパレータを介して積層し、あるいは積層したものを捲回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

5 なお、セパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムが用いられる。

本発明に係る二次電池の形状としては、特に制限はないが、例えば、円筒型、角型、コイン型などがあげられる。

10 実施例

以下に本発明の二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池について実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

(実施例 1)

(電池の作製)

15 正極は正極集電体として厚み 20 μm のアルミニウム箔を用い、正極活物質として LiMn_2O_4 を用いた。負極として負極集電体としての厚み 10 μm の銅箔上に負極活物質として厚み 20 μm リチウム金属を蒸着したものをを用いた。また、電解質溶液は、溶媒として EC と DEC の混合溶媒（体積比：30/70）を用い、支持電解質として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ （以下、LIBETI と略記）を 1 mol

20 1 L⁻¹ 溶解し、次で添加剤として、電解液中に 0.3 wt % 含まれるように CF_3SO_3^- を有する Eu^{3+} の塩を融解し、さらに、1,3-プロパンスルホン（以下、1,3-PS と略記）を電解液中に 1 wt % 含ませた。そして、負極と正極とをポリエチレンからなるセパレータを介して積層し、本実施例の二次電池を作製した。

25 (充放電サイクル試験)

温度 20℃において、充電レート 0.05 C、放電レート 0.1 C、充電終止電圧 4.2 V、放電終止電圧 3.0 V、リチウム金属負極の利用率（放電深度）33%とした。容量維持率（%）は 300 サイクル後の放電容量（mAh）を、10 サイクル目の放電容量（mAh）で割った値である。サイクル試験で得られた結果を下記表 1 に示す。

（実施例 2～4）

実施例 1 において、 Eu^{3+} の塩の代わりに表 1 に示す遷移金属イオンの塩を添加剤として用いる他は実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 1 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 1 に示す。

（比較例 1）

実施例 1 において、 CF_3SO_3^- を有する Eu^{3+} の塩を添加しない他は、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 1 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 1 に示す。

（比較例 2）

実施例 1 において、1, 3-P S を添加しない他は、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 1 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 1 に示す。

実際に、上記各実施例に示した電池について、サイクル試験後の電池を分解し、負極を取り出し、DEC 溶媒で洗浄した。その後に負極表面を X 線光電子分光法（XPS）、エネルギー分散型 X 線分析（EDX）、赤外分光法（FT-IR）で調べた。この結果、電解液と接している負極の最表面には、ランタノイド系金属とイミドアニオンからなる錯体の存在が示された。また、金属錯体の下に、Li F およびリチウムとランタノイド金属の合金からなる層が存在していることが示された。

表 1

	負極活物質	遷移金属イオン	スルホニル基を有する化合物	容量維持率 (%) 300 サイクル
実施例 1	L i 金属	E u ³⁺	1, 3 - P S	8 9 . 9
実施例 2	L i 金属	H o ³⁺	1, 3 - P S	8 5 . 2
実施例 3	L i 金属	N d ³⁺	1, 3 - P S	8 4 . 7
実施例 4	L i 金属	E r ³⁺	1, 3 - P S	8 2 . 8
比較例 1	L i 金属	なし	1, 3 - P S	4 0 . 7
比較例 2	L i 金属	E u ³⁺	なし	7 8 . 4

実施例 1 ～ 4 における容量維持率は、比較例 1 のそれらよりも大きく上回っている。これは、負極表面と電解質との界面に存在する皮膜の安定化と、その膜の
 5 高いイオン伝導性によって、不可逆反応およびデンドライト生成が抑制されたためと考えられる。なお、比較例 1 については、サイクル後の負極表面にデンドライトの生成が認められた。

また、実施例 1 ～ 4 に示した電池は、比較例 1 及び比較例 2 と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上していること、すなわちサイクル特性の改善していることが確認された。4 種類の添加剤を比較すると、E u ³⁺ 塩を用いた系で最も
 10 大きな効果が得られた。

(実施例 5)

実施例 1 において、負極活物質として L i 金属に代えて黒鉛を用いる他は、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 1 と同様に電池の性能を
 15 評価した。結果を表 2 に示す。

(比較例 3)

実施例 5 において、 CF_3SO_3^- を有する Eu^{3+} の塩を用いない他は、実施例 5 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 5 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 2 に示す。

(比較例 4)

5 実施例 5 において、1, 3-P S を用いない他は、実施例 5 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 5 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 1 に示す。

(実施例 6)

10 実施例 1 において、負極活物質を Li 金属に代えて非晶質炭素とし、主溶媒を EC と DEC の混合溶媒の代わりに PC、EC 及び DEC の混合溶媒 (体積比 20/20/60) を用いる他は、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 1 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 2 に示す。

(比較例 5)

15 実施例 6 において、 CF_3SO_3^- を有する Eu^{3+} の塩を用いない他は、実施例 6 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 6 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 2 に示す。

(比較例 6)

20 実施例 6 において、1, 3-P S を用いない他は、実施例 6 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 6 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 2 に示す。

(実施例 7)

25 実施例 1 において、負極活物質として Li 金属に代えて黒鉛上に Si と Li からなる合金層 (厚さ $2\mu\text{m}$) を真空成膜させたもの (Si/Li 比 1/4.4。以下、黒鉛/Si : Li と略記) を用いる他は、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 1 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 2 に示す。

(比較例 7)

実施例 7 において、 CF_3SO_3^- を有する Eu^{3+} の塩を用いない他は、実施例 7 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 7 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 2 に示す。

5 (比較例 8)

実施例 7 において、1, 3-P S を用いない他は、実施例 7 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 7 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 2 に示す。

10 表 2

	負極活物質	主溶媒	遷移金属イオン	スルホニル基を有する化合物	容量維持率 (%) 300 サイクル
実施例 5	黒鉛	EC/DEC	Eu^{3+}	1, 3-P S	91.5
比較例 3	黒鉛	EC/DEC	なし	1, 3-P S	80.2
比較例 4	黒鉛	EC/DEC	Eu^{3+}	なし	81.3
実施例 6	非晶質炭素	PC/EC/DEC	Eu^{3+}	1, 3-P S	90.1
比較例 5	非晶質炭素	PC/EC/DEC	なし	1, 3-P S	81.7
比較例 6	非晶質炭素	PC/EC/DEC	Eu^{3+}	なし	81.2
実施例 7	黒鉛/Si:Li	EC/DEC	Eu^{3+}	1, 3-P S	88.6
比較例 7	黒鉛/Si:Li	EC/DEC	なし	1, 3-P S	82.3
比較例 8	黒鉛/Si:Li	EC/DEC	Eu^{3+}	なし	79.4

実施例 5～7 に示した電池は、比較例 3～8 と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上していること、すなわちサイクル特性の改善していることが確認された。

15 (実施例 8)

本実施例 8 は、実施例 1 がイミドアニオンと金属イオンを添加し充放電により

負極上に金属錯体の皮膜を形成するのに対し、添加剤としてあらかじめ遷移金属錯体を加えることで、前記錯体を負極表面に吸着させるものである。

実施例 1 において、 LiBETI に代えて LiPF_6 を用い、添加剤として金属錯体である $\text{Eu}[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$ を電解液全体に対し 0.1 wt % 用いる他は、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 1 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 3 に示す。

(実施例 9 ~ 11)

実施例 8 において、金属錯体を $\text{Eu}[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$ に代えて表 3 に示す金属錯体に変更する他は、実施例 8 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 8 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 3 に示す。

(比較例 9)

実施例 8 において、 $\text{Eu}[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$ を用いない他は、実施例 8 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 8 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 3 に示す。

(比較例 10)

実施例 8 において、1, 3-P S を用いない他は、実施例 8 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 8 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 3 に示す。

表 3

	負極活物質	金属錯体	スルホニル基 を有する化合物	容量維持率 (%) 300 サイクル
実施例 8	L i 金属	$\text{Eu} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	1, 3 - P S	9 1. 2
実施例 9	L i 金属	$\text{Ho} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	1, 3 - P S	8 6. 4
実施例 10	L i 金属	$\text{Nd} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	1, 3 - P S	8 5. 5
実施例 11	L i 金属	$\text{Er} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	1, 3 - P S	8 4. 1
比較例 9	L i 金属	なし	1, 3 - P S	4 5. 4
比較例 10	L i 金属	$\text{Eu} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	なし	7 9. 1

実施例 8 ～ 1 1 における容量維持率は、比較例 9 及び比較例 1 0 のそれらよりも大きく上回っている。これは、負極表面と電解質との界面に存在する皮膜の安定化と、その膜の高いイオン伝導性によって、不可逆反応およびデンドライト生成が抑制されたためと考えられる。なお、比較例 1 については、サイクル後の負極表面にデンドライトの生成を認めた。

また、実施例 8 ～ 1 1 に示した電池は、比較例 9 及び比較例 1 0 と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上していること、すなわちサイクル特性の改善していることが確認された。4 種類の添加剤（錯体）を比較すると、E u を中心金属とした系で最も大きな効果が得られた。

（実施例 1 2）

実施例 8 において、負極活物質として L i 金属に代えて黒鉛を用いる他は、実施例 8 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 8 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 4 に示す。

（比較例 1 1）

実施例 12 において、 $\text{Eu} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$ を用いない他は、実施例 12 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 12 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 4 に示す。

(比較例 12)

5 実施例 12 において、1, 3-P S を用いない他は、実施例 12 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 12 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 4 に示す。

(実施例 13)

10 実施例 8 において、負極活物質を Li 金属に代えて非晶質炭素とし、主溶媒を EC と DEC の混合溶媒の代わりに PC、EC 及び DEC の混合溶媒 (体積比 20/20/60) を用いる他は、実施例 8 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 8 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 4 に示す。

(比較例 13)

15 実施例 13 において、 $\text{Eu} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$ を用いない他は、実施例 13 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 13 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 4 に示す。

(比較例 14)

20 実施例 13 において、1, 3-P S を用いない他は、実施例 13 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 13 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 4 に示す。

(実施例 14)

25 実施例 8 において、負極活物質として Li 金属に代えて黒鉛上に Si と Li からなる合金層 (厚さ 2 μm) を真空成膜させたもの (Si/Li 比 1/4.4。以下、黒鉛/Si : Li と略記) を用いる他は、実施例 8 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 8 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 4 に示す。

(比較例 1 5)

実施例 1 4 において、 $\text{Eu} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$ を用いない他は、実施例 1 4 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 1 4 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 4 に示す。

5 (比較例 1 6)

実施例 1 4 において、1, 3-P S を用いない他は、実施例 1 4 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 1 4 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 4 に示す。

表 4

	負極活物質	主溶媒	金属錯体	スルホニル 基を有する 化合物	容量維持率 (%) 300 サイクル
実施例 12	黒鉛	EC/DEC	$\text{Eu} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	1, 3-P S	92.7
比較例 11	黒鉛	EC/DEC	なし	1, 3-P S	80.9
比較例 12	黒鉛	EC/DEC	$\text{Eu} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	なし	82.5
実施例 13	非晶質炭素	PC/EC/DEC	$\text{Eu} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	1, 3-P S	91.2
比較例 13	非晶質炭素	PC/EC/DEC	なし	1, 3-P S	82.6
比較例 14	非晶質炭素	PC/EC/DEC	$\text{Eu} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	なし	81.8
実施例 14	黒鉛/Si:Li	EC/DEC	$\text{Eu} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	1, 3-P S	90.1
比較例 15	黒鉛/Si:Li	EC/DEC	なし	1, 3-P S	82.3
比較例 16	黒鉛/Si:Li	EC/DEC	$\text{Eu} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	なし	80.5

10 実施例 1 2 ~ 1 4 に示した電池は、比較例 1 1 ~ 1 6 と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上していること、すなわちサイクル特性の改善していることが確認された。

(実施例 1 5)

本実施例 1 5 では、実施例 8 において、添加剤としてさらにビニレンカーボネ

ート（VC）を含有させた電解液を使用している。

実施例 8 において、添加剤としてさらに VC を電解液中に 1 w t % 加えるほかは、実施例 8 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 8 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 5 に示す。

5 (実施例 1 6 ～ 1 8)

実施例 1 5 において、負極活物質として L i 金属に代えて表 5 中に示す材料を使用する他は、実施例 1 5 と同様にして二次電池を作製した。以下、実施例 1 5 と同様に電池の性能を評価した。結果を表 5 に示す。

10 表 5

	負極活物質	主溶媒	金属錯体	アルコール基を有する化合物	VC 化合物	容量維持率 %
実施例 15	L i 金属	EC/DEC	$\text{Eu} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	1, 3-PS	VC	93. 6
実施例 16	非晶質炭素	PC/EC/DEC	$\text{Eu} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	1, 3-PS	VC	92. 8
実施例 17	黒鉛	EC/DEC	$\text{Eu} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	1, 3-PS	VC	93. 9
実施例 18	黒鉛 / Si : Li	EC/DEC	$\text{Eu} [\text{N} (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$	1, 3-PS	VC	92. 6

*) 容量維持率は 3 0 0 サイクル後の値

実施例 1 5 ～ 1 8 に示した電池は、実施例 8 及び実施例 1 2 ～ 1 4 と比較して、サイクル試験後の容量維持率が更に向上していること、すなわち金属錯体とアルコール基を有する化合物が含まれる電解液に VC を更に添加することでサイクル特性がより改善していることが確認された。

請求の範囲

1. 非プロトン性溶媒に、少なくとも充放電過程を経て負極上で金属錯体を形成することができるイミドアニオンと遷移金属イオンとが含まれ、さらにスルホニル基を有する化合物が含まれていることを特徴とする二次電池用電解液。

5

2. 非プロトン性溶媒に電解質塩としてリチウム塩を含む電解液に、少なくともイミドアニオンと遷移金属イオンとの金属錯体およびスルホニル基を有する化合物が含まれていることを特徴とする二次電池用電解液。

10

3. 前記スルホニル基を有する化合物が、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、スルホラン、アルカンスルホン酸無水物、 γ -スルトン化合物およびスルホレン化合物からなる群から選択された、少なくとも一つである請求項1または2に記載の二次電池用電解液。

15

4. 前記電解液が、少なくともビニレンカーボネート又はその誘導体を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用電解液。

5. 前記遷移金属が、ランタノイド系金属である請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用電解液。

20

6. 前記ランタノイド系金属が、ユーロピウム、ネオジウム、エルビウム、ホルミウムからなる群の中から選択されたものである請求項5に記載の二次電池用電解液。

7. 前記イミドアニオンが $\text{N}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (n, m は自然数)である請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池用電解液。

5 8. 前記イミドアニオン又はその金属錯体が電解液中に0.005～10wt%含まれる請求項1～7のいずれか1項に記載の二次電池用電解液。

9. 前記スルホニル基を有する化合物が、電解液中0.01～10wt%含まれる請求項1～8のいずれか1項に記載の二次電池用電解液。

10 10. 前記非プロトン性有機溶媒が、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類およびそれらのフッ化誘導体から選ばれた少なくとも1種の有機溶媒である請求項1～9のいずれか1項に記載の二次電池用電解液。

15 11. 前記リチウム塩が、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (n, m は自然数)からなる群より選ばれた少なくとも1種のリチウム塩である請求項1～10のいずれか1項に記載の二次電池用電解液。

20 12. 少なくとも正極と負極を備えた二次電池において、請求項1～11のいずれか1項に記載の二次電池用電解液を用いられてることを特徴とする二次電池。

13. 前記正極が、リチウムを吸蔵・放出できるリチウム含有複合酸化物からなる請求項12に記載の二次電池。

14. 前記負極が、リチウムを吸蔵・放出できる材料、リチウム金属、リチウムと合金を形成することができる金属材料および酸化物材料のいずれか1種類もしくは2種類以上の混合体からなる負極活物質からなる請求項12に記載の二次電池。

5

15. 前記リチウムを吸蔵・放出できる材料が、炭素を含んでいる請求項14に記載の二次電池。

16. 前記炭素が、黒鉛である請求項15に記載の二次電池。

10

17. 前記炭素が、非晶質炭素である請求項15に記載の二次電池。

要約書

- 5 非プロトン性溶媒 15 に少なくともイミドアニオン、遷移金属イオンおよびスルホニル基を有する化合物が含まれていることを特徴とする二次電池用電解液。
- このような電解液は、優れたエネルギー密度、起電力等の特性を有し、この電解液を使用するリチウム二次電池は、サイクル寿命、安全性に優れている。